

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-183805  
(43)Date of publication of application : 06.07.2001

(51)Int.Cl. G03F 1/08  
H01L 21/027

(21)Application number : 11-367670 (71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD  
(22)Date of filing : 24.12.1999 (72)Inventor : HARAGUCHI TAKASHI  
MATSUO TADASHI  
FUKUHARA NOBUHIKO  
KANAYAMA KOICHIRO

## (54) HALFTONE PHASE SHIFT MASK AND BLANK

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a halftone phase shift mask having a single layer film or multilayered film containing metals and silicon as the main structural elements on a glass substrate in such a manner that the latitude for the optical constants used for designing the film is large, that minute defects are hardly caused in the film after the film is formed and that the film has resistance against laser light.

SOLUTION: The shift mask has a region containing a metal silicide produced by coupling a metal and silicon as the main structural element in the substances constituting the single layer film or multilayered film, and at least one of the metal not silicified and silicon not forming a compound with metal elements is incorporated into the aforementioned region.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.2003  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-183805  
(P2001-183805A)

(43) 公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラコート <sup>®</sup> (参考)
G 0 3 F 1/08		G 0 3 F 1/08	A 2 H 0 9 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 P

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-367670

(22) 出願日 平成11年12月24日(1999.12.24)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 原口 崇

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 松尾 正

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 福原 信彦

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハーフトーン型位相シフトマスクおよびブランク

(57) 【要約】

【課題】 ガラス基板上に金属およびシリコンを主たる構成元素として含む単層膜若しくは多層膜を設けたハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、膜設計に用いる光学定数の自由度が大きく成膜後に膜に微小欠陥が発生しにくくレーザー光に対する耐性のあるハーフトーン型位相シフトマスクを提供する。

【解決手段】 前記単層膜若しくは多層膜を構成する物質の内、金属とシリコンの間で結合した金属シリサイドを主要構成要素とする領域中に、シリサイド化されていない金属及び金属元素と化合物になっていないシリコンの少なくとも一方が含有されていることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス基板上に金属およびシリコンを主たる構成要素として含む単層膜若しくは多層膜を設けたハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、前記単層膜若しくは多層膜を構成する物質の内、金属とシリコンの間で結合した金属シリサイドを主要構成要素とする領域中に、シリサイド化されていない金属及び金属元素と化合物になっていないシリコンの少なくとも一方が含まれていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項2】請求項1記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、前記金属シリサイドの含有量に対する、前記シリサイド化されていない金属および前記金属元素と化合物になっていないシリコンの合計含有量の割合が20原子%以上であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項3】請求項1または請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、前記シリサイド化されていない金属の含有量が5原子%以上であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項4】請求項1または請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、前記他の金属元素と化合物になっていないシリコンの含有量が5原子%以上であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項5】請求項3記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、含有されるシリサイド化されていない金属は、単一金属若しくはその金属の酸素化合物、窒素化合物、弗素化合物であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項6】請求項4記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、他の金属元素と化合物になっていないシリコンは、シリコン元素若しくはシリコンの酸素化合物、窒素化合物、弗素化合物であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項7】請求項1または請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、金属シリサイドを主要構成要素とする領域中にシリサイド化されていない金属を含み、かつその金属がジルコニウムであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項8】請求項3または請求項5記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、シリサイド化されていない金属がジルコニウムであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項9】請求項1または請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、金属シリサイドを主要構成要素とする領域中にシリサイド化されていない金属を含み、かつその金属がモリブデンであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項10】請求項3または請求項5記載のハーフト

ーン型位相シフトマスクにおいて、シリサイド化されていない金属がモリブデンであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項11】請求項1乃至10の何れか一項記載のハーフトーン型位相シフトマスク製造に係るハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体製造プロセス中のフォトリソグラフィ工程で使用される露光転写用のフォトマスクおよびこれを製造するためのフォトマスクブランクに係るものであり、特にハーフトーン型位相シフトマスクまたはハーフトーン型位相シフトマスクブランクに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年の半導体の微細化に伴い、Siウエハ上にパターンを転写する際に解像度を向上させる技術が施したフォトマスクの利用は盛んになりつつある。位相シフト法はこの解像度向上技術の1つであり、開発が盛んに行われている。原理的には隣接する開口部の片側に位相シフト部を設け隣接するパターンを透過する投影光の位相差を互いに180度とすることにより、透過光が回折し干渉し合う際に境界部の光強度を弱め、その結果として転写パターンの解像度を向上させるものである。これにより通常のフォトマスクに比べて飛躍的に優れた微細パターンの解像度向上効果および焦点深度向上の効果を持つ。

【0003】上記のような位相シフト法はIBMのLevensonらによって提唱され、特開昭58-173744号公報や、Levenson型やハーフトーン型などが公知となっている。特にハーフトーン型位相シフトマスクは、半透明性膜に透過光の位相反転作用および、レジストの感度以下での遮光性の役割を持たせる事により透過光強度のエッジ形状を急峻にして解像性や焦点深度特性を向上させると共にマスクパターンを忠実にウエハ上に転写する効果を有したものである。この中で特開平11-15132号公報や特開平10-186632号公報ではハーフトーン型位相シフトマスクブランク（以下ハーフトーンブランクまたはブランクと記述）の膜材料として、分光特性など優れた点を有することからZrやZrSiの化合物を使用したものを提案している。尚、露光転写により形成するパターン寸法を所定倍率に拡大して転写用パターンを形成してあるフォトマスクのことを従来よりレチクルと称しているが、本発明に係る位相シフトマスクの分野に於いてもこれをレチクルと称し、位相シフトマスクとして定義された範疇に含まれるものとする。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ここ数年の半導体の急激な微細化に伴い、それを達成するためのリソグラフィ

技術も同時に進歩を遂げてきた。マスクパターンをウエハ上に転写する縮小投影露光装置（ステッパ）は解像性を向上させるために短波長化が進み1線以降ではKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザといった紫外光領域の光が実用化されている。この露光光の短波長化に対応するためマスクの面でも様々な提案がなされ、マスク材料としては分光特性に優れた他、薬液や露光レーザー光または対擦傷性等の各種耐性に優れた事から前記の金属とシリコンの化合物を主要構成元素とするマスクやブランクなどが提案されている。

【0005】金属元素（Meと表記）とシリコン（Si）の化合物を主体とするハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法はこれまでターゲットに金属元素のシリサイド化された材料（MeSi、若しくはMe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>と表す）であるMeSi<sub>2</sub>やMe<sub>2</sub>Si等の化合物ターゲットを用い、ArとO<sub>2</sub>若しくはN<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>等の雰囲気中で反応性スパッタリングを行うことにより形成した。スパッタリング成膜は一般にターゲット組成を反映する傾向にあるため膜中のMeとSiはシリサイド（MeSi）化した状態で膜中に存在する。

【0006】しかしながら一般に膜組成を金属シリサイドで形成する場合には幾つかの課題が存在する。第1には膜設計に用いる光学定数の自由度が狭くなることが挙げられる。図1に示したものはZrSi<sub>2</sub>ターゲットを用いて反応性スパッタリングによりZr<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>z</sub>膜を成膜した時のスパッタリング雰囲気中に用いる各酸素分圧に対する光学定数（屈折率n、消衰係数k）の分布を示したものである。この結果より光学定数が示す各点はあきらかに曲線上に分布をしていることが確認できるが、この為この曲線から大きく離れた光学定数を持つ膜をハーフトーンブランクとして成膜することは従来難しかった。

【0007】第2として成膜後における膜の面からもMeとSiの間でシリサイド化された割合が高い場合には問題となる。硬度が高い金属シリサイドの場合、金属シリサイド化合物のみ若しくは金属シリサイドの含有量が高いとターゲットや成膜後の膜に微小欠陥が発生しやすくなる。

【0008】第3にウエハ上に転写する際の露光光源に対する耐性であるが、半導体の微細化に伴う光源の短波長化に伴い、マスクの受けるエネルギーも増大している。1線の場合には1光子当たりのエネルギーは3.40[eV]であるのに対して、KrFエキシマレーザでは5.00[eV]、ArFエキシマレーザの場合には6.43[eV]となる。このように露光光の短波長化が進んだ場合にはステッパ上のレチクルは単に熱的エネルギーだけでなく、光学的なエネルギーに対しても特性変化の無いことが要求される。ここでArFエキシマレーザ等の高エネルギー露光光を照射し続けたときに、ハーフトーンブランク（ハーフトーンマスク）における膜の構成要素が単一の金属シリサイド化合物で構成されている場合にはレー

ザー光照射により透過率や位相差等の特性値はある方向に変化してしまうなどの問題がある。このため膜組成比の面からもレーザー光に対する耐性の検討が必要であった。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明が提供するものは、フォトマスク、特にハーフトーン型位相シフトマスクおよびハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、ガラス基板上に設けられる半透明性の単層膜若しくは多層膜の層構成要素、特に金属シリサイド化合物含有率に対する未シリサイド化合物の含有率を光学特性や膜特性等の関わりから鑑みて規定するものである。

【0010】以下に本発明で問題解決をはかる手段を列挙する。

【0011】本発明の請求項1の発明は、ガラス基板上に金属およびシリコンを主たる構成元素として含む単層膜若しくは多層膜を設けたハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、前記単層膜若しくは多層膜を構成する物質の内、金属とシリコンの間で結合した金属シリサイドを主要構成要素とする領域中に、シリサイド化されていない金属及び金属元素と化合物になっていないシリコンの少なくとも一方が含有されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0012】本発明の請求項2の発明は、請求項1記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、前記金属シリサイドの含有量に対する、前記シリサイド化されていない金属および前記金属元素と化合物になっていないシリコンの合計含有量の割合が20原子%以上であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0013】本発明の請求項3の発明は、請求項1または請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、前記シリサイド化されていない金属の含有量が5原子%以上であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0014】本発明の請求項4の発明は、請求項1または請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、前記他の金属元素と化合物になっていないシリコンの含有量が5原子%以上であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0015】本発明の請求項5の発明は、請求項3記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、含有されるシリサイド化されていない金属は、単一金属若しくはその金属の酸化物、窒化物、炭化物であることと特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0016】本発明の請求項6の発明は、請求項4記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、他の金属元素と化合物になっていないシリコンは、シリコン元素

若しくはシリコンの酸素化合物、窒素化合物、弗素化合物であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0017】本発明の請求項7の発明は、請求項1または請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、金属シリサイドを主要構成要素とする領域中にシリサイド化されていない金属を含み、かつその金属がジルコニウムであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0018】本発明の請求項8の発明は、請求項3または請求項5記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、シリサイド化されていない金属がジルコニウムであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0019】本発明の請求項9の発明は、請求項1または請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、金属シリサイドを主要構成要素とする領域中にシリサイド化されていない金属を含み、かつその金属がモリブデンであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0020】本発明の請求項10の発明は、請求項3または請求項5記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、シリサイド化されていない金属がモリブデンであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0021】本発明の請求項11の発明は、請求項1乃至10の何れか一項記載のハーフトーン型位相シフトマスク製造に係るハーフトーン型位相シフトマスクブランクとしたものである。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】本発明に係るハーフトーン型位相シフトマスクおよびハーフトーン型位相シフトマスクブランクの具体的な実施の形態を説明する。本発明のハーフトーン型位相シフトマスクおよびこの製造に係るマスクブランクは、そのガラス基板上に設けられた半透明性膜の膜組成において、単一の金属シリサイド化合物で形成するのではなく金属シリサイド化合物で形成された領域中にシリサイド化されていないMe若しくはSiの化合物を存在させることを特徴としたものである。これによって上記列挙した問題点を解決することが出来るものである。なおMeを好ましい順に具体的に例示すると、Zr、Mo、Ti、Wがあげられる。

【0023】このようにハーフトーン型位相シフトマスクやブランクの半透明性膜内に元素レベルで、MeとSiの間でシリサイド化していない各元素化合物を故意に存在させる事により、幾つかの利点が生じる。(以下、このMeおよびSiを遊離Meと遊離Siと称す。)前記解決すべき問題点に於いてMe Siの光学定数は特定曲線上に分布すると記したが、この曲線上以外の屈折率nや消衰係数kを持つ膜をMe Siのシリサイド化合物

で得るためには、ターゲット材の化合物組成からの見直しが必要であり、Me Siの別の組成比のシリサイドターゲット作製に検討する必要がある、これはターゲット開発からの道程を考えると実質大変難しい。この点で遊離MeやSiを積極的に利用すればMe、Siの混合比によって光学定数をMe側若しくはSi側へシフトさせることが可能であり、光学定数の自由度が広がる。

【0024】成膜時に用いられるターゲットの品質の点では、一部のシリサイド化合物では非常に硬く且粘性が低く、ターゲットとして加工した際には微小なクラックが多数入ってしまうなどがあり、これが成膜後の膜欠陥の原因となるなどの問題があった。ターゲット中に遊離Si等をMe Siの化学量論比以上に添加することによりターゲット密度は向上し、ターゲットおよび膜の微小欠陥を低減させることが出来る。

【0025】また、レーザー光による照射耐性の面においても遊離Meや遊離Siの含有は透過率や位相差変化の低減に寄与し得る。単一のMe Siのみで膜が形成されている場合には照射により膜を構成している材料はある一定の変化の傾向を始めてしまうが、この中にシリサイド化していないMeやSiが存在した場合にはこの変化が一様でなく変化の割合が低減される。すなわちMe Siはレーザー光の照射により酸化反応が起こることとえられるが、通常膜中で酸化物として存在することの多いMeやSiはレーザー光のエネルギーを受けシリサイド反応するときO<sub>2</sub>を放出することにより、Me Siとは逆方向の変化が生じ、透過率や位相差の変化は相殺されて低減される。

#### 【0026】

【実施例】本発明のハーフトーン型位相シフトマスクを実施例により説明する。本実施例では、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクの成膜は反応性スパッタリングを用いて行った。スパッタリング装置にはマグネトロンスパッタリング装置を使用し、ArおよびO<sub>2</sub>ガスの雰囲気中でZr Siの酸化物膜をガラス基板上に成膜している。尚、導入ガスを適宜変更することにより、同様に窒化や弗化等がなされた薄膜を得ることも可能である。

【0027】ターゲットはZr Siのシリサイド化されたターゲットを主体としたが、ZrとSiを粉体の状態から混合を行い、後にプレス加工を行い成形した混合物ターゲットでも別段問題は生じない。本実施例で用いるターゲットはZr Siを主体としたが、その製造方法は先ずZrとSiを粉末から化学量論比に基づく割合で混合した後、加熱を行いZrとSiの間でシリサイド反応を促しZr SiやZr Si<sub>2</sub>等のシリサイド材料を得る。(ZrとSiの化合物はこの他にもZr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>やZr<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>、Zr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>等も良い。)その後、このシリサイド化した材料を再び粉砕し、場合によってはZr若しくはSi粉を若干添加・混合しターゲット

トとしてプレス成形する。成膜後の膜中に存在する遊離  $Zr$  や  $Si$  を生じさせるためにはターゲットに含まれる  $Zr$  や  $Si$  が全量に亘って完全にシリサイド化されていないターゲットを使用するか、あるいは第2の工程で添加混合する  $Zr$  若しくは  $Si$  の量を制御すれば良い。

【0028】本実施例ではターゲットとして、 $ZrSi_2$  シリサイド化されたターゲットの他に、 $Zr:Si=1:2$  の割合で元素粉末を混合させ、 $ZrSi_2$  の組成としたターゲットについても作製した。この場合  $ZrSi_2$  の固容限が狭いため余剰  $Si$  はシリサイド反応時に  $ZrSi_2$  相から吐き出され遊離  $Si$  として存在しこれがバインダーとなるため、ターゲットの仕上がりとしても良好で微小クラックは低減された。また  $ZrSi_2$  より成膜された膜は金属シリサイドの含有率は比較的高く、シリサイド化されておらずに存在する  $Zr$  や  $Si$  の割合は相対的に低かった。これに比較して後者のターゲットより作製した膜は成膜後の膜欠陥についても減少が認められると同時に膜中のシリサイド化されていない元素含有量も高くなっていた。この他に成膜条件等の違いにより、結果的に膜中のシリサイド化されていない元素の含有量が概ね請求項で示した5原子%以上であった膜については上記で述べたような欠陥の低減等が確認された。 $Zr:Si$  の比について実験を行った中では ( $Zr:Si=1:2$ 、 $0\sim1:2$ 、 $4$ )、ターゲットの表面状態や膜欠陥等の面から  $Si$  の含有量は本実施例で記述した  $Zr:Si=1:2$  以上の場合で良好な結果を得た。これは  $Zr$  と  $Si$  が  $ZrSi_2$  という化合物を形成したと考えたと  $ZrSi_2$  に対する遊離  $Si$  の割合は20%となる。

【0029】尚、成膜は以下の条件で行った。 $ZrSi_2$  ターゲットでの光学特性は図1のようになった。また、参考の為に  $Zr, Si$  単体ターゲットで成膜を行った結果は各図2、図3のようになった。

成膜条件;  $Ar/O_2 = 40 SCCM$

Power=DC600W

図中各点の数値は酸素流量 [SCCM] を表す。ここで上記条件において酸素流量1.0 [SCCM] で成膜を行ったとき、 $ZrSi_2$  ターゲットで成膜を行った場合の光学定数は  $n=1.11$ ,  $k=1.55$  であったが、 $ZrSi$  に  $Zr$  を混合したターゲットを用い膜中に余剰の遊離  $Zr$  を生じさせた結果  $n=1.27$ ,  $k=1.01$  という光学定数を有する膜を得た。この膜はハーフトーン型位相シフトマスクブラン

クにおいて透過率制御用の膜層として分光特性や安定性の面で良好であった。また逆に  $ZrSi_2$  の組成から故意に  $Si$  を増やすことで、 $n$ 、 $k$  の値を  $Si$  側へシフトさせることも可能である。このようにターゲット組成をあらかじめ変化させておくことで成膜後の特性を変えることが出来る。

【0030】次にこうして得た位相シフトフォトマスクブランクにレジスト塗布、露光、現像等のレジストプロセスを経てドライエッチングを行うことによりパターンを形成した。ドライエッチング条件は以下の通りである。ドライエッチング装置には  $RIE$  装置を使用した。

エッチングガス:  $BCl_3$

圧力:  $1.0 Pa$

POWER:  $200W$

尚、エッチングはこの他の塩素系ガスを使った場合でもエッチングは可能である。

【0031】

【発明の効果】本発明は、現在の金属およびシリコンが含有されているハーフトーン型位相シフトマスクに適用可能なものであり、今後の半導体の微細化に対応したマスクの設計・加工・品質向上等には有効な手段となるものである。その方法としてはガラス基板上に設けられた膜中に含まれるシリサイド化されていない状態で存在する  $Me$  若しくは  $Si$  の含有量を規定するものである。これらのシリサイド化されていない元素を含有させることで、その含有量により膜の光学特性の最適化や分光特性改善などが可能となる。特にハーフトーン型位相シフトマスクやブランクの検査でのコントラストを得る目的で検査波長域での透過率を抑える場合には膜中に  $Me$  を多く含有させることで可能となる。また、シリサイド化されていない元素である遊離  $Me$  や遊離  $Si$  を膜中に一定量以上含有させることで膜の欠陥低減や応力緩和等にも効果を有する他、マスクを実際にステッパー上で使用した場合の短波長レーザー光に対する耐性向上の面でも効果をも有する。

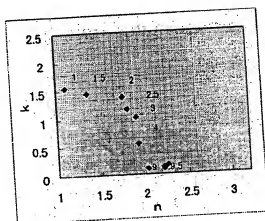
【図面の簡単な説明】

【図1】波長  $193 nm$  のレーザー光における  $ZrSiO$  膜の光学定数分布図

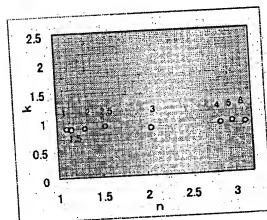
【図2】波長  $193 nm$  のレーザー光における  $ZrO$  膜の光学定数分布図

【図3】波長  $193 nm$  のレーザー光における  $SiO$  膜の光学定数分布図

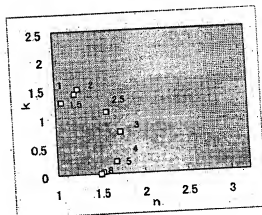
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 金山 浩一郎  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印  
 刷株式会社内

Fターム(参考) 2H095 BB03

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

- [Claim(s)]
- [Claim 1] In the half-tone mold phase shift mask which prepared the monolayer or multilayers which contains a metal and silicon as a main configuration element on the glass substrate The metal silicide combined between a metal and silicon among the matter which constitutes said monolayer or multilayers all over the field used as main components The half-tone mold phase shift mask characterized by at least one side of the silicon which is not the metal and metallic element which are not silicide-ized, and a compound containing.
- [Claim 2] The half-tone mold phase shift mask characterized by the rate of the sum total content of the silicon which is not said metal to a content which is not silicide-ized, and said metallic element and compound of said metal silicide being more than 20 atom % in a half-tone mold phase shift mask according to claim 1.
- [Claim 3] The half-tone mold phase shift mask characterized by the content of said metal which is not silicide-ized being more than pentatomic % in a half-tone mold phase shift mask according to claim 1 or 2.
- [Claim 4] The half-tone mold phase shift mask characterized by the content of the silicon which is not a metallic element and a compound besides the above being more than pentatomic % in a half-tone mold phase shift mask according to claim 1 or 2.
- [Claim 5] The metal which is contained in a half-tone mold phase shift mask according to claim 3 and which is not silicide-ized is a half-tone mold phase shift mask characterized by being a single metal or the oxygen compound of the metal, a nitride, and a fluoride.
- [Claim 6] The silicon which is not other metallic elements and compounds in the half-tone mold phase shift mask according to claim 4 is a half-tone mold phase shift mask characterized by being a silicon element or the oxygen compound of silicon, a nitride, and a fluoride.
- [Claim 7] The half-tone mold phase shift mask characterized by the metal being a zirconium, including the metal which is not silicide-ized all over the field which uses metal silicide as main components in the half-tone mold phase shift mask according to claim 1 or 2.
- [Claim 8] The half-tone mold phase shift mask characterized by the metal being molybdenum, being a zirconium by things in a half-tone mold phase shift mask according to claim 3 or 5.
- [Claim 9] The half-tone mold phase shift mask characterized by the metal being molybdenum, including the metal which is not silicide-ized all over the field which uses metal silicide as main components in the half-tone mold phase shift mask according to claim 1 or 2.
- [Claim 10] The half-tone mold phase shift mask characterized for the metal which is not silicide-ized being molybdenum by things in a half-tone mold phase shift mask according to claim 3 or 5.
- [Claim 11] The half-tone mold phase shift mask blank concerning half-tone mold phase shift mask manufacture of ten claim 1 thru/or given in any 1 term.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photo-mask blank for manufacturing the photo mask for an exposure imprint and this which are used at the photolithography process in a semi-conductor manufacture process, and relates to a halftone mold phase shift mask or a halftone mold phase shift mask blank especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] With detailed-izing of a semi-conductor in recent years, in case a pattern is imprinted on Si wafer, use of the photo mask which gave the technique which raises resolution is prospering. A phase shift method is one of the improvement technique in resolution of this, and development is performed briskly. By making mutually into 180 degrees phase contrast of the projection light which penetrates the pattern which prepares the phase shift section in one side of opening which adjoins theoretically, and adjoins it, in case the transmitted light diffracts and interferes each other, the optical reinforcement of the boundary section is weakened, and the resolution of an imprint pattern is raised as the result. It has the improvement effectiveness in resolution of a detailed pattern of having excelled by leaps and bounds compared with the usual photo mask by this, and the effectiveness of the improvement in the depth of focus.

[0003] The above phase shift methods are advocated by Levenson and others of IBM, are indicated by JP,62-50811,B by JP,58-173744,A and the principle, and are well-known. [ of the Levenson mold, a halftone mold, etc. ] Especially a halftone mold phase shift mask has the effectiveness which imprints a mask pattern on a wafer faithfully while it makes the edge configuration of transmitted light reinforcement steep and raises definition and a depth of focus property by giving the role of the protection-from-light nature below a phase inversion operation of the transmitted light, and the sensibility of a resist to the translucency film. In this, as a film ingredient of a halftone mold phase shift mask blank (a following halftone blank or a blank, and description), since it has the point that the spectral characteristic etc. was excellent, what used Zr and the compound of ZrSi has been proposed by JP,11-15132,A or JP,10-186632,A. In addition, although the thing of the photo mask which expands the pattern dimension formed by exposure imprint to a predetermined scale factor, and has formed the pattern for an imprint is conventionally called the reticle, also in the field of the phase shift mask concerning this invention, this shall be called a reticle, and it shall be contained in the criteria defined as a phase shift mask.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The lithography technique for attaining it has also accomplished the advance to coincidence with rapid detailed-izing of the semi-conductor for the past several years. In order that the contraction projection aligner (stepper) which imprints a mask pattern on a wafer may raise definition, short wavelength-ization progresses and, henceforth [ i line ], light of ultraviolet radiation fields, such as KrF excimer laser and an ArF excimer laser, is put in practical use. Since it corresponds to short wavelength-ization of this exposure light, various proposals are made also in respect of a mask, and it excels in the spectral characteristic as a mask ingredient, and also a mask, a blank, etc. which use the aforementioned metal and the compound of silicon as a main configuration element from excelling in various resistance, such as a drug solution, and exposure laser light or opposite abrasion nature, are proposed.

[0005] The manufacture approach of the halftone mold phase shift mask which makes a subject the compound of a metallic element (Me and notation) and silicon (Si) was formed using compound was targets which are the ingredients (it expresses MeSi<sub>2</sub> or Me<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>) with which the metallic element was silicide-ized by the target until now, such as MeSi<sub>2</sub> and MeSi, by performing reactive sputtering in the ambient atmosphere of Ar, O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> gas. Since sputtering membrane formation generally tends to reflect a target presentation, Me and Si in the film exist in the film in the condition of having turned silicide (MeSi<sub>2</sub>).

formation generally tends to be more difficult than for the formation of having turned silicide (MeSi). [0006] However, in forming a film presentation by metal silicide generally, some technical problems exist. It is mentioned to the 1st that the degree of freedom of the optical constant used for a film design becomes narrow. Having been shown in drawing 1 shows distribution of the optical constant (a refractive index  $n$ , an extinction coefficient  $k$ ) to each oxygen tension in the sputtering ambient atmosphere when forming the  $Zr_xSi_yO_z$  film by reactive sputtering using  $ZrSi_2$  target. Although it could check that each point which an optical constant shows from this result was being distributed on a certain curve, it was conventionally difficult to form the film with the optical constant which was greatly separated from this curve for this reason as a halftone blank.

greatly separated from this curve for this reason as a halftone blank. [0007] It becomes a problem when the rate silicide-ized between Me and Si also from the field of the film after membrane formation as the 2nd is high. When it is metal silicide with a high degree of hardness, if only a metal silicide compound has the high content of metal silicide, it will become a defect on a target or the film after membrane formation.

easy to generate a minute defect on a target or the film after membrane formation. [0008] Although it is the resistance over the exposure light source at the time of imprinting on a wafer to the 3rd, the energy which a mask receives is also increasing with short-wavelength-izing of the light source accompanying detailed-izing of a semi-conductor. In the case of i line, in the case of 5.00 [eV] and an ArF excimer laser, the energy per one photon is set to 6.43 [eV] with a KrF excimer laser to being 3.40 [eV]. Thus, when short wavelength-ization of exposure light progresses, it is required that the reticle on a stepper should not have [ as opposed to / only / not only / thermal energy but optical energy ] property change. When continuing irradiating high energy exposure light, such as an ArF excimer laser, here, and it consists of metal silicide compounds with the single component of the film in a halftone blank (halftone mask), there is a problem of characteristic values, such as permeability and phase contrast, changing with laser light exposures in a certain direction. For this reason, the tolerant examination to laser light was required also from the field of a film presentation ratio.

[0009]

[0009]  
[Means for Solving the Problem] What this invention offers in order to solve the above-mentioned technical problem is specified in view of the content of a photo mask, the monolayer of the translucency established on a glass substrate especially in a halftone mold phase shift mask and a halftone mold phase shift mask blank or the lamination element of multilayers, especially the non-silicic compound to metal silicic compound content from relation of an optical property, a film property, etc.

[0010] Means to measure a problem solving by this invention below are enumerated.

[0010] Means to measure a problem solving by this invention below are enumerated.

[0011] In the halftone mold phase shift mask with which invention of claim 1 of this invention prepared the monolayer or multilayers which contains a metal and silicon as a main configuration element on the glass substrate The metal silicide combined between a metal and silicon among the matter which constitutes said monolayer or multilayers all over the field used as main components It considers as the halftone mold phase shift mask characterized by at least one side of the silicon which is not the metal and metallic element which are not silicide-ized, and a compound containing silicon. In claim 2 of this invention is taken as the halftone mold phase shift mask said metal to a content

[0012] Invention of claim 2 of this invention is taken as the half-tone mold phase shift mask characterized by the rate of the sum total content of the silicon which is not said metal to a content which is not silicide-ized, and said metallic element and compound of said metal silicide being more than 20 atom % in a half-tone mold phase shift mask according to claim 1.

[0013] Invention of claim 3 of this invention is taken as the half-tone mold phase shift mask characterized by the content of said metal which is not silicidized being more than pentatomic % in

[0014] Invention of claim 4 of this invention is taken as the halftone mold phase shift mask characterized by the content of the silicon which is not a metallic element and a compound besides

the above being more than pentatomic % in a halftone mold phase shift mask according to claim 1 or 2.

[0015] Let the metal which contains invention of claim 5 of this invention in a halftone mold phase shift mask according to claim 3 and which is not silicide-ized be the halftone mold phase shift mask characterized by being a single metal or the oxygen compound of the metal, a nitride, and a fluoride.

[0016] Let the silicon with which invention of claim 6 of this invention is not other metallic elements and compounds in the halftone mold phase shift mask according to claim 4 be the halftone mold phase shift mask characterized by being a silicon element or the oxygen compound of silicon, a nitride, and a fluoride.

[0017] Invention of claim 7 of this invention is taken as the halftone mold phase shift mask characterized by the metal being a zirconium in a halftone mold phase shift mask according to claim 1 or 2, including the metal which is not silicide-ized all over the field which uses metal silicide as main components.

[0018] Invention of claim 8 of this invention uses for the metal which is not silicide-ized to be a zirconium as the halftone mold phase shift mask characterized by things in a halftone mold phase shift mask according to claim 3 or 5.

[0019] Invention of claim 9 of this invention is taken as the halftone mold phase shift mask characterized by the metal being molybdenum in a halftone mold phase shift mask according to claim 1 or 2, including the metal which is not silicide-ized all over the field which uses metal silicide as main components.

[0020] Invention of claim 10 of this invention uses for the metal which is not silicide-ized to be molybdenum as the halftone mold phase shift mask characterized by things in a halftone mold phase shift mask according to claim 3 or 5.

[0021] Invention of claim 11 of this invention is taken as the halftone mold phase shift mask blank concerning halftone mold phase shift mask manufacture of ten claim 1 thru/or given in any 1 term.

[0022]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of concrete operation of the halftone mold phase shift mask concerning this invention and a halftone mold phase shift mask blank is explained. The mask blank concerning the halftone mold phase shift mask of this invention and this manufacture is characterized by making the compound of Me which is not silicide-ized or Si exist all over the field which did not form with a single metal silicide compound, but was formed with the metal silicide compound in the film presentation of the translucency film established on that glass substrate. The trouble which carried out [ above-mentioned ] listing by this is solvable. In addition, if Me is concretely illustrated in desirable order, Zr, Mo, Ti, and W will be raised.

[0023] Thus, some advantages arise by making each element compound which has not been silicide-ized between Me and Si exist intentionally on element level in a halftone mold phase shift mask or the translucency film of a blank. (This Me and Si are hereafter called Isolation Me and Isolation Si.) Although it described that the optical constant of MeSi was distributed on a specific curve in said trouble which should be solved In order to obtain the film with the refractive indexes  $n$  and extinction coefficients  $k$  other than on this curve with the silicide compound of MeSi if the reexamination from the compound presentation of target material is required, it is necessary to inquire from silicide target production of another presentation ratio of MeSi and this thinks like the path from target development -- parenchyma -- serious -- it is difficult. If Isolation Me and Si are positively used at this point, with the mixing ratio of Me and Si, it will be possible to shift an optical constant to the Me or Si side, and the degree of freedom of an optical constant will spread.

[0024] In respect of the quality of the target used at the time of membrane formation, with some silicide compounds, viscosity was firmly [ very ] low, when it was processed as a target, there was that many minute cracks will enter etc. and there were problems, such as becoming the cause of the film defect after this forming membranes. By adding Isolation Si etc. in a target more than the stoichiometry of MeSi, a target consistency can improve and can reduce the minute defect of a target and the film.

[0025] Moreover, also in the field of the exposure resistance by laser light, content of Isolation Me or Isolation Si can contribute to reduction of permeability or phase contrast change. When the film is formed only by single MeSi, the ingredient which constitutes the film by exposure will show the

inclination of a certain fixed change, but when Me and Si which have not been silicide-ized exist in this, this change is not uniform and the rate of change is reduced. That is, although MeSi is considered that oxidation reaction occurs by the exposure of laser light, Me and Si with usually existing [ much ] as an oxide in the film receive laser luminous energy, when carrying out a silicide reaction, by emitting O<sub>2</sub>, with MeSi, change of hard flow arises, and change of permeability or phase contrast is offset and reduced.

[0026]

[0026] [Example] An example explains the halftone mold phase shift mask of this invention. In this example, membrane formation of a halftone mold phase shift mask blank was performed using reactive sputtering. A magnetron sputtering system is used for a sputtering system, and the oxide film of ZrSi is formed on a glass substrate in the ambient atmosphere of Ar and O<sub>2</sub> gas. In addition, it is also possible by changing introductory gas suitably to obtain the thin film with which nitriding, fluoridation, etc. were made similarly.

[0027] Although the target made the subject the target with which ZrSi was silicide-ized, mixing is performed for Zr and Si from the condition of fine particles, and a problem does not specially produce the mixture target which fabricated by performing press working of sheet metal behind, either. Although the target used by this example made ZrSi the subject, after the manufacture approach mixes Zr and Si at a rate based on stoichiometry from powder first, it performs heating, and a silicide reaction is urged to it between Zr and Si, and it obtains the silicide ingredient of ZrSi or ZrSi<sub>2</sub> grade. (In addition to this, Zr<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, Zr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Zr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Zr<sub>2</sub>Si, etc. are sufficient as the compound of Zr and Si.) After this, this silicide-ized ingredient is ground again, depending on the case, addition and mixing of Zr or Si powder are done a little, it considers as a target, and press forming is carried out. In order to produce the isolation Zr and Si which exists in the film after membrane formation, Zr and Si which are contained in a target cover the whole quantity, and should just control the amount of Zr which carries out addition mixing, or Si by the 2nd process, using the target which is not silicide-ized completely.

target which is not silicide-ized completely.

[0028] In this example, element powder was mixed as a target at a rate of  $\text{Zr}:\text{Si}=1:2.2$  other than the target formed into  $\text{ZrSi}_2$  silicide, and it produced also about the target considered as the presentation of  $\text{ZrSi}_2$ . In this case, since Surplus Si was breathed out by silicide reaction time from  $\text{ZrSi}_2$  phase, and it existed as isolation Si, since \*\*\*\*\* of  $\text{ZrSi}_2$  is narrow, and this served as a binder, it was good also as a result of a target and the minute crack was reduced. Moreover, the content of metal silicide of the film formed from  $\text{ZrSi}_2$  was comparatively high, and the rate of Zr which exists without being silicide-ized, or Si was relatively low. While reduction was accepted also about the film defect after membrane formation, as for the film produced from the latter target as compared with this, the element content by which it is not silicide-ized in the film was also high. In addition, reduction of a defect which was described above about the film which was more than pentatomic % that the content of the element with which it is not silicide-ized in the film as a result showed by the claim in general by the difference among membrane formation conditions etc. was checked. The content of fields, such as ( $\text{Zr}:\text{Si}=1:2.0-1:2.4$ ), and a surface state, a film defect of a target, to Si obtained the good result by the case beyond [ which was described by this example ]  $\text{Zr}:\text{Si}=1:2.2$  in having experimented about the ratio of Zr and Si. If this thinks that Zr and Si formed a compound  $\text{Zr}_2\text{Si}_5$ , the rate of the isolation Si to  $\text{ZrSi}_2$  will become 20%.

having  $\text{ZrSi}_2$ , the rate of the isolation Si to  $\text{ZrSi}_2$  will become 20%. [0029] In addition, membrane formation was performed on condition that the following. The optical property in  $\text{ZrSi}_2$  target became like drawing 1. Moreover, the result of having formed membranes with Zr and Si simple substance target for reference became like each drawing 2 and drawing 3. Membrane formation conditions; the numeric value of each point in  $\text{Ar}+\text{O}_2 = 40$  SCCM/Power=DC600W Fig. is an oxygen flow rate. [SCCM] is expressed. Although the optical constants at the time of forming membranes with  $\text{ZrSi}_2$  target were  $n = 1.11$  and  $k = 1.55$  when membranes were formed by the oxygen flow rate 1.0 [SCCM] in the above-mentioned conditions here, the film which has an optical constant called  $n = 1.27$  and  $k = 1.01$  as a result of making  $\text{ZrSi}$  produce the excessive isolation Zr in the film using the target which mixed Zr was obtained. This film was good in respect of the spectral characteristic or stability as a membrane layer for permeability control in the half-tone mold phase shift mask blank. Moreover, it is possible to also make intentionally shift the value of  $n$  and  $k$  from the presentation of  $\text{ZrSi}_2$  to the Si side by

increasing Si conversely. Thus, the property after membrane formation is changeable by changing a target presentation beforehand.

[0030] Next, the pattern was formed by performing dry etching to the phase shift photograph mask blank obtained in this way through resist processes, such as resist spreading, exposure, and development. The dry etching conditions are as follows. The RIE system was used for the dry etching system.

Etching gas: BCl<sub>3</sub> pressure : 1.0PaPOWER : Etching is possible even when 200W, in addition etching use other chlorine-based gas.

[0031]

[Effect of the Invention] This invention can be applied to the half-tone mold phase shift mask which a current metal and silicon contain, and serves as a means effective in a design, processing, and upgrading of the mask corresponding to detailed-izing of a future semi-conductor. The content of Me which exists in the condition included in the film prepared on the glass substrate as the approach of not being silicide-ized, or Si is specified. By making these elements that are not silicide-ized contain, optimization, a spectral characteristic improvement, etc. of a membranous optical property are attained with the content. In stopping the permeability in an inspection wavelength region in order to acquire the contrast in inspection of a half-tone mold phase shift mask or a blank especially, it becomes possible by making many Me(s) contain in the film. Moreover, it has effectiveness in membranous defective reduction, stress relaxation, etc. by making the isolation Me which is the element which is not silicide-ized, and Isolation Si contain more than a constant rate in the film, and also has effectiveness in respect of the improvement in resistance to the short-wavelength-laser light at the time of actually using a mask on a stepper.

---

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

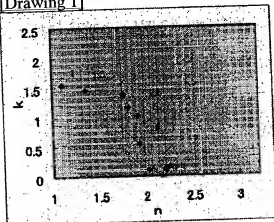
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

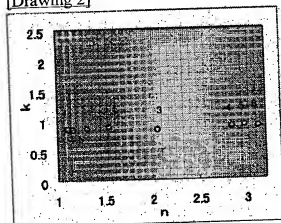
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

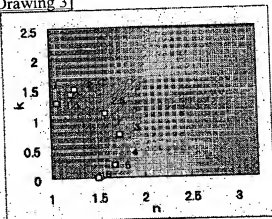
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)